

ep350386/pn
jp02059541/pn

L3 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2006 THE THOMSON CORP on STN
ACCESSION NUMBER: 1990-010119 [02] WPINDEX
DOC. NO. CPI: C1990-004385
TITLE: New alkenyl-benzylidene-malonate ester(s) - useful as
sunscreen agents.
DERWENT CLASS: D21 E14
INVENTOR(S): FORESTIER, S; LANG, G; RICHARD, H
PATENT ASSIGNEE(S): (OREA) L'OREAL SA
COUNTRY COUNT: 17
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
EP 350386	A	19900110	(199002)*	FR	12		<--
R: AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE							
LU 87271	A	19900207	(199011)				
BR 8903372	A	19900213	(199012)				
JP 02059541	A	19900228	(199015)				
AU 8937935	A	19900111	(199017)				
EP 350386	B	19920408	(199215)		13		<--
R: AT BE CH DE FR GB GR IT LI NL SE							
DE 68901162	E	19920514	(199221)			C07C069-618	
US 5175340	A	19921229	(199303)		7	C07C069-76	
JP 2781415	B2	19980730	(199835)		8	C07C069-618	

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
EP 350386	A	EP 1989-401906	19890704
JP 02059541	A	JP 1989-174336	19890707
EP 350386	B	EP 1989-401906	19890704
DE 68901162	E	DE 1989-601162	19890704
		EP 1989-401906	19890704
US 5175340	A	US 1989-375820	19890705
JP 2781415	B2	JP 1989-174336	19890707

FILING DETAILS:

PATENT NO	KIND	PATENT NO
DE 68901162	E Based on	EP 350386
JP 2781415	B2 Previous Publ.	JP 02059541

PRIORITY APPLN. INFO: LU 1988-87271 19880708
REFERENCE PATENTS: 1.Jnl.Ref; EP 100651; FR 2019952; FR 2515662; GB 1037169
INT. PATENT CLASSIF.:
MAIN: C07C069-618; C07C069-76
SECONDARY: A61K007-06; A61K007-42; C07C069-61; C07C069-732;
C07C069-734; C07F007-18; C09K003-00

BASIC ABSTRACT:

EP 350386 A UPAB: 19930928
Benzylidene-malonate derivs. of formula (I) are new, In (I), R1 and R2 =

H, OH, OSiMe₃, 1-6C alkyl, 1-6C alkoxy, or (CH₂)_pCR₄=CH₂, provided that one is (CH₂)CR₄=CH₂, p = 1-10, R₄ = H, or 1-4C alkyl, R₃ = H, 1-6C alkyl or 1-6C alkoxy, R₅ and R₆ = 1-8C alkyl.

Specifically claimed are 8 cpds: (I) including diethyl (3-allyl-4-methoxy benzylidene) malonate (Ia).

USE/ADVANTAGE - (I) are useful as sunscreen agents in cosmetic compsns. They have good UV filtering properties over a broad wavelength range (280-360nm) are oil-soluble have good chemical and photochemical stability, and are nontoxic and non-irritant.

0/3

FILE SEGMENT:	CPI
FIELD AVAILABILITY:	AB; DCN
MANUAL CODES:	CPI: D08-B09A; D09-E; E05-E01; E10-E02A; E10-E02C; E10-G02A

⑫ 公開特許公報(A)

平2-59541

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)2月28日

C 07 C 69/618

A 61 K 7/06

C 07 C 69/732

C 09 K 3/00

1 0 4

Z

Z

8018-4H

8314-4C

6971-4C

6917-4H

6917-4H

7537-4H

審査請求 未請求 請求項の数 12 (全9頁)

⑭ 発明の名称 紫外線吸収剤

⑰ 特 願 平1-174336

⑱ 出 願 平1(1989)7月7日

優先権主張

⑳ 1988年7月8日㉑ルクセンブルグ(LU)㉒87271

⑲ 発 明 者

スルジュ フオレスト
イエールフランス国クライエースイユ, アレ フエルディナン ブ
イゾン, 16

⑲ 発 明 者

ジエラルー ラング

フランス国サン-グラティン, アブニユ ラクール, 44

⑲ 発 明 者

エルベ リシヤール

フランス国パリ, リュ ドウ エルミタージュ, 48

㉓ 出 願 人

ロ レ ア ル

フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14

㉔ 代 理 人

弁理士 浅 村 皓

外2名

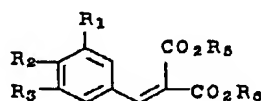
明 細 書

1. 発明の名称

紫外線吸収剤

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



(1)

〔式中、

R_1 と R_2 は水素原子、ヒドロキシ基、トリメチルシロキシ基、直鎖または分枝鎖 $C_1 - C_6$ のアルキル基、直鎖または分枝鎖 $C_1 - C_6$ アルコキシ基または $-(CH_2)_p-C(R_4)=CH_2$ 基(前式中 p は1~10の、好ましくは1~4の整数であり、そして R_4 は水素原子あるいは直鎖または分枝鎖 $C_1 - C_6$ のアルキル基を表わす)を表わし、2つの基 R_1 または R_2 の1つは残基 $-(CH_2)_p-C(R_4)=CH_2$ を表わし、

R_3 は水素原子、直鎖または分枝鎖 $C_1 - C_6$ のア

ルキル基あるいは直鎖または分枝鎖 $C_1 - C_6$ のアルコキシ基を表わし、

R_5 と R_6 は同一または異なり、直鎖または分枝鎖 $C_1 - C_6$ のアルキル基を表わす。]

のベンザルマロナートの不飽和誘導体。

(2) ジエチル3-アリル-4-ヒドロキシ-ベンザルマロナート、ジエチル3-アリル-4-メトキシ-ベンザルマロナート、ジエチル3-メタリル-4-メトキシ-ベンザルマロナート、ジエチル4-アリル-ベンザルマロナート、ジエチル4-メタリル-ベンザルマロナート、ジエチル3-アリル-4,5-ジメトキシ-ベンザルマロナート、ジエチル3-アリル-4-ブトキシ-5-メトキシ-ベンザルマロナート、ジ-(2-エチルヘキシル)3-アリル-4,5-ジメトキシ-ベンザルマロナートの中から選択される、請求項(1)記載の化合物。

(3) 少なくとも1つの脂肪相を含む化粧品として許容される基剤の中に少なくとも1種の請求項(1)記載の式(1)の化合物の有効量を含む化粧品

組成物。

(4) ジエチル 3-アリル-4-ヒドロキシ-ベンザルマロナート、ジエチル 3-アリル-4-メトキシベンザルマロナート、ジエチル 3-メタリル-4-メトキシ-ベンザルマロナート、ジエチル 4-アリル-ベンザルマロナート、ジエチル 4-メタリル-ベンザルマロナート、ジエチル 3-アリル-4,5-ジメトキシ-ベンザルマロナート、ジエチル 3-アリル-4-ブトキシ-5-メトキシ-ベンザルマロナート、ジ-(2-エチルヘキシル) 3-アリル-4,5-ジメトキシ-ベンザルマロナートの中から選択される少なくとも 1 種の化合物を化合物 (I) として含有する、請求項 (3) 記載の化粧品組成物。

(5) 油性または油-アルコール性ローション、油-アルコール性、アルコール性または水-アルコール性エマルション、ゲル、固形スティックまたはエアゾールの形をする、請求項 (3) または (4) 記載の化粧品組成物。

(6) さらに増粘剤、軟化剤、加潤剤、界面活性剤、

または (4) 記載の化粧品組成物。

(11) 毛髪用組成物、化粧品または皮膚の手入れまたは手当て用組成物により構成されかつ 0.25 ~ 3 重量% の式 (I) の化合物を含有し、有色または無色の化粧品組成物の形をする、請求項 (3) または (4) 記載の化粧品組成物。

(12) 少なくとも 1 種の、請求項 (1) または (2) に記載の式 (I) の化合物の有効量をその組成物に混入することから成る、紫外線に対して化粧品組成物を保護する方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規なベンザルマロナートの油溶性不飽和誘導体に関し、そしてまた日光に対する人間の皮膚および毛髪の保護のため、並びに感光性成分を含有する化粧品組成物の安定化のために紫外線吸収剤として化粧品分野における前記化合物の使用に関する。

波長 280 nm ~ 400 nm の光線が人間の皮膚の日焼けを許すことおよび 280 ~ ³²⁰/₂₈₀ nm の波長の光線 (UV-B の名称で知られている) はプロ

保存剤、消泡剤、香料、油、ろう、ラノリン、低級の一価アルコールおよび多価アルコール、噴射剤、染料および顔料の中から選択される化粧品添加剤を含有する、請求項 (5) 記載の化粧品組成物。

(7) 皮膚を保護する組成物を構成しかつ 0.25 ~ 3 重量% の式 (I) の化合物を含有する、請求項 (3) ~ (6) のいずれか 1 項に記載の化粧品組成物。

(8) 0.5 ~ 15 重量% の式 (I) の化合物を含有し、日焼け防止組成物の形をする、請求項 (3) ~ (6) のいずれか 1 項に記載の化粧品組成物。

(9) さらに UV-B および/または UV-A 線の遮光剤を含有する、請求項 (8) 記載の日焼け止め化粧品組成物。

(10) シャンプー剤、リンス用ローション、ゲルまたはエマルション、整髪またはトリートメント用ローションまたはゲル、ブラッシングまたはセツト用ローションまたはゲル、ヘアスプレー、パーマメント、脱色または染色用組成物の形をとりかつ 0.25 ~ 3 重量% の式 (I) の化合物を含有し、毛髪上に適用されることを目的とする、請求項 (3)

ンズ肌焼けの展開を防げることのある皮膚の紅斑と火傷を起すことは知られている。

同様に皮膚の褐色の日焼けを起させる、波長 320 ~ 400 nm の光線 UV-A は、特に日光に敏感な皮膚または連続的に日光に露出される皮膚の場合に、皮膚の変質をもたらし得ることが知られている。UV-A 線は特に皮膚の弾力性の喪失および早過ぎる老化に導く皺の出現を引き起す。それらは紅斑症の反応の突発を促進するかまたはある人の場合にはこの反応を増大させ、そして光中毒または光アレルギー反応の原因にさえなり得る。

それ故 UV-A 線と UV-B 線を同時に遮光できるために広い範囲に亘つて紫外線を吸収する化合物を自由に使えることは有利なことである。

また他方で、化粧品の配合に入る成分は光線に対して十分な安定性を必らずしも有しないこと、およびそれらは光線的作用の下に分解することが知られている。

その結果、紫外線を遮光することのでき、そしてその上良好な安定性および化粧品に慣用される

媒体に、特に油および脂肪に、十分な溶解度を示すにちがいない化合物を前記の配合に導入することが望ましい。

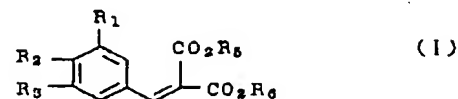
また毛髪にも特に脱色または色合いの変化を避けるために光化学分解に対する良好な保護を保証することが望ましい。

そのような理由で出願人はその研究の過程で意外にもある種のベンザルマロナート不飽和油溶性誘導体が280~360 nmに亘る波長の広い範囲で良好な遮光特性を示すことを見出した。その良好な遮光特性のはかに、新規なベンザルマロナート不飽和油溶性誘導体は化学的および光化学的に優れた安定性を示し、また毒性も刺激性もなくかつ皮膚に関して完全に無害である利点を有する。

それらはまた優れた油溶性を示し、このことはそれらを化粧品に使用される脂肪基剤の中に、そして特に人間の皮膚を紫外線に対して保護する目的の組成物の中に、またさらに特別に日焼け防止用組成物の中に使用可能にする。

本発明はそれ故次式のベンザルマロナートの新

規な油溶性不飽和誘導体を対象とする。



式中、

R_1 と R_2 は水素原子、ヒドロキシ基、トリメチルシロキシ基、直鎖または枝分れの $C_1 - C_6$ アルキル基、直鎖または枝分れの $C_1 - C_6$ のアルコキシ基または $-(CH_2)_p-C(R_4)=CH_2$ 基（前式中 p は1~10の、好ましくは1~4の整数であり、そして R_4 は水素原子あるいは直鎖または枝分れの $C_1 - C_6$ のアルキル基を表わす）を表わし、2つの基 R_1 または R_2 の1つは残基 $-(CH_2)_p-C(R_4)=CH_2$ を表わす。

R_3 は水素原子、直鎖または枝分れの $C_1 - C_6$ のアルキル基あるいは直鎖または枝分れの $C_1 - C_6$ のアルコキシ基を表わす。

R_5 と R_6 は同一または異なり、直鎖または枝分れの $C_1 - C_6$ のアルキル基を表わす。

直鎖または枝分れの $C_1 - C_6$ のアルコキシ基の中で、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*n*-ペントキシ、*n*-アミロキシ、イソアミロキシ、ネオペントキシおよび *n*-ヘキシロキシの各基を例として挙げるができる。

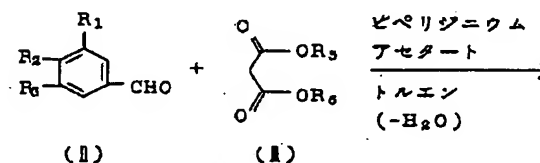
直鎖または枝分れの $C_1 - C_6$ のアルキル基の中で、特にメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*n*-ペンチル、*n*-アミル、イソアミル、ネオペンチルおよび *n*-ヘキシルの各基を、また $C_1 - C_6$ のアルキル基の中で前記の基並びに *n*-ヘプチル、*n*-オクチルおよび2-エチルヘキシルの各基を例として挙げるができる。

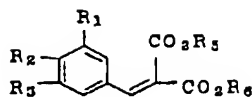
式(I)の本発明に好ましい化合物の中で次の化合物を挙げるができる。

- ジエチル3-アリル-4-ヒドロキシ-ベンザルマロナート
- ジエチル3-アリル-4-メトキシ-ベンザルマロナート

- ジエチル3-メタリル-4-メトキシ-ベンザルマロナート
- ジエチル4-アリル-ベンザルマロナート
- ジエチル4-メタリル-ベンザルマロナート
- ジエチル3-アリル-4,5-ジメトキシ-ベンザルマロナート
- ジエチル3-アリル-4-ブトキシ-5-メトキシ-ベンザルマロナート
- ジ-(2-エチルヘキシル)3-アリル-4,5-ジメトキシ-ベンザルマロナート

本発明による式(I)の化合物はクネーフエナーゲルの反応により製造される。すなわち、トルエン中で触媒としてジペリジニウムアセタートの存在で芳香族アルデヒド(II)と式(III)のマロン酸ジエステルとの縮合により製造される。水は共沸法により除去される。反応式は次のようである。





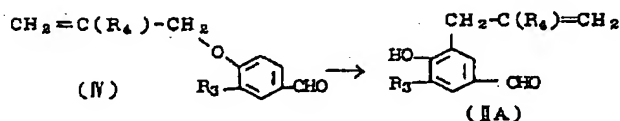
(I)

R_1, R_2, R_3, R_5 および R_6 は式 (I) のため前記に示された意味を有する。

生成物は再結晶され、蒸留されまたはカラム上のクロマトグラフィにより分離される。既知の化合物である式 (II) のアルデヒドは次の方法により得ることができる。

第1の方法

式 (II) のアルデヒドにおいて、 R_1 は $-(CH_2)_p-C(R_4)=CH_2$ (式中 $p=1$) の残基を表わし、 R_2 はヒドロキシル基を表わし、そして R_3 は前記の意味を有する式 (IIA) のアルデヒドは次の反応式に従って式 (IV) のアルデヒドからクライゼンの転位により得ることができる。



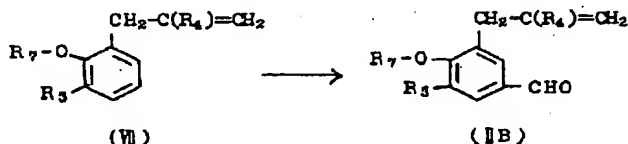
ことができる。式 (V) の化合物において、 X はハロゲン原子、好ましくは塩素または臭素の原子を表わす。

第2の方法

式 (II) において、 R_1 は $-(CH_2)_p-C(R_4)=CH_2$ (式中 $p=1$) 残基を表わし、 R_2 は C_1-C_6 のアルコキシ基を表わし、そして R_3 は前記の意味を有するものに相当する式 (IIB) のアルデヒドは下記の2つの経路の1つに従えば得ることができる。

第1の経路

次の反応式に従って式 (VII) のフェノールエーテルのホルミル化による。

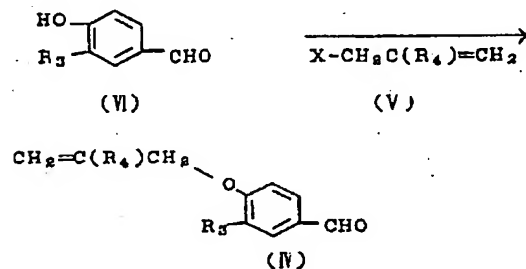


R_7 は C_1-C_6 のアルキル基を表わし、 R_3 は前記の意味を有する。

この反応は、例えば、VILSMEIER と HAACK

この転位は TARBELL (Organic Reactions, vol. 2, John Wiley, New York, 1944, p. 1) に記載の条件で、式 (IV) の化合物を、場合により溶媒の存在で、約 170°C 以上に加熱することにより実現されることができる。

式 (IV) のアルデヒドは式 (V) のアルケニルハロゲン化物の式 (VI) のアルデヒドへの反応により得ることができる。



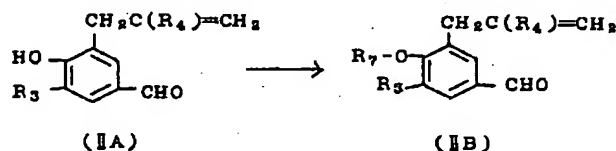
この反応は溶媒中で塩基の存在、例えば、ジメチルホルムアミド中でアルカリ金属炭酸塩の存在で、室温を溶媒の沸点との間で実現される。式 (VI) のアルデヒドは既知の方法に従って製造する

(Ber., 60, p 119, 1927) に従ってオキシ塩化リンの二置換ホルムアミドへの作用により形成される錯体の式 (III) の化合物への付加によつて実現される。

フェノールエーテル (VII) は既知の方法に従って製造することができる。

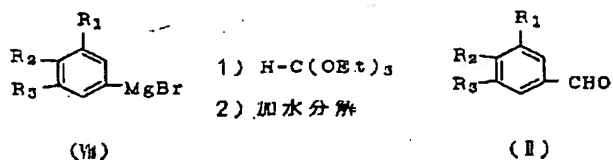
第2の経路

第1の方法により得られる式 (IIB) の化合物を、 C_1-C_6 のアルキルのハロゲン化物またはスルファートと塩基の存在で (例えば、アルカリ金属炭酸塩の存在で) ジメチルホルムアミドのような溶媒中か、あるいはアルカリ金属水酸化物の存在で1, 2-ジメトキシエタン中で、反応させることにより次の反応式に従って式 (IIB) の化合物に変換させることができる。



第3の方法

式(I)のアルデヒドにおいて R_1 または R_2 は残基 $-(CH_2)_p-C(R_4)=CH_2$ を表わし、そして R_3 は水素原子、 C_1-C_6 のアルキル基または C_1-C_6 のアルコキシ基を表わすものは同様にエチルオルトホルミートの式(VI)のフェニルマグネシウム臭化物との反応と、それに続く生成したアセタールの加水分解により得ることができる。



この反応は QUELET (C. R. Acad. Sci. vol. 182, p 1285, および Bull. Soc. Chim. Fr. vol. 45, p 267) により記述された条件下で、例えば、エチルエーテル、ジオキサン、または1,2-ジメトキシエタンのような不活性溶媒中で、室温と溶媒の沸点との間の温度において実現されることができる。式(I)および(VI)の化

て、少なくとも1つの脂肪相を含む化粧品に許容される基剤の中に含まれる少なくとも1種の式(I)の化合物の有効量を皮膚または毛髪の上に適用することから成る方法を対象とする。

「敏感になつた毛髪」とはパーマメントウェーブ、染色または脱色の処理を受けた髪の毛を意味する。

本発明はまた少なくとも1種の前記式(I)のベンザルマロナート誘導体の有効量を含む有色または無色の日光に対して安定な化粧品組成物を対象とする。

本発明による化粧品組成物は紫外線に対して人間の表皮を保護する目的の組成物として使用される場合には、その化粧品組成物はこの種の組成物のために最も広く慣用されている形態をとることができる。それは特に油性または油-アルコール性ローション、クリームまたは乳液のようなエマルション、油-アルコール性、アルコール性または水アルコール性のゲル、固形スティックの形をとることができ、あるいはエアゾールに調製され

化合物において、置換基 R_1 または R_2 の1つは $-(CH_2)_p-C(R_4)=CH_2$ 基を表わし(R_4 と p は前記と同じ意味を有する)、そして他方は水素原子、 C_1-C_6 のアルキル基または C_1-C_6 のアルコキシ基を表わし、また R_3 は水素原子、 C_1-C_6 のアルキル基または C_1-C_6 のアルコキシ基を表わす。

その油溶性のために、前記の式(I)のベンザルマロナートの不飽和誘導体は少なくとも1つの脂肪相を含む慣用の化粧品用基剤の中に均一に分配されるので、皮膚または毛髪の上に適用されると有効な保護膜を構成することができる。

本発明はそれ故また少なくとも1つの脂肪相を含む化粧品に許容される基剤の中に少なくとも1種の前記式(I)のベンザルマロナート不飽和誘導体の有効量を含む化粧品組成物を対象とする。

本発明の化粧品組成物は人間の表皮または毛髪の保護用組成物または日焼け防止用組成物として役立つことができる。

本発明はまた皮膚および自然の毛髪または日光に対して敏感になつた毛髪を保護する方法であつ

ることができる。

それはこの種の組成物の中に慣用される化粧品添加剤、例えば、増粘剤、軟化剤、加湿剤、界面活性剤、保存剤、消泡剤、香料、油、ろう、ラノリン、噴射剤、染料および/または顔料(組成物自身または皮膚を着色させる機能を有する)、またはすべてその他の化粧品に慣用されている添加剤を含むことができる。

式(I)の化合物は、人間の表皮を保護する化粧品組成物の全重量に関して0.25~5重量%の割合に存在する。

可溶化の溶媒として、油、ろうおよび一般的にすべての脂肪性物質、一価アルコールまたは多価アルコールまたはそれらの混合物を使用することができる。特に好ましい一価アルコールまたは多価アルコールはエタノール、イソプロパノール、プロピレングリコール、グリセリンおよびソルビトールである。

本発明の一実施態様は、式(I)の化合物に加えて脂肪アルコール、脂肪酸エステルそして特に脂

肪酸トリグリセリド、脂肪酸、ラノリン、天然または合成の油またはろう、および乳化剤を水の存在で含む保護クリームまたは乳液の形のエマルションである。

他の1つの実施態様は、天然または合成の油とろう、ラノリン、および脂肪酸エステル、特に脂肪酸トリグリセリドを基剤とするローション、低級アルコール（例えば、エタノール）またはグリコール（例えば、プロピレングリコール）および／または多価アルコール（例えば、グリセリン）と、油、ろうおよび脂肪酸エステル（例えば、脂肪酸トリグリセリド）を基剤とする油-アルコール性ローションから構成される。

本発明の化粧品組成物はまた1種または数種の低級アルコールまたは多価アルコール（例えば、エタノール、プロピレングリコールまたはグリセリン）と増粘剤（例えば、シリカ）を含むアルコール性ゲルであることもできる。油-アルコール性ゲルはそのほか天然または合成の油またはろうを含んでいる。

ス用ローション、ゲルまたはエマルション（シャンプー洗いの前または後に、染色または脱色の前または後に、パーマメントウェーブの前または後に適用するための）、整髪またはトリートメント用ローションまたはゲル、ブラッシングまたはセット用ローションまたはゲル、ヘアスプレー、パーマメント、染色または脱色用組成物の形をとることができる。この組成物は本発明の化合物のほかこの種の組成物の中に使用される広範な添加剤、例えば、界面活性剤、増粘剤、ポリマー、軟化剤、保存剤、泡安定剤、電解質、有機溶媒、シリコーン誘導体、油、ろう、抗脂肪剤、染料および／または顔料（組成物自身または毛髪を着色させる役目を持つ）、または髪領域において慣用されるすべてその他の成分を含有することができる。

それは0.25～3重量%の式(1)の化合物を含有する。

本発明のまた対象となるものは紫外線に対する保護剤として少なくとも1種の式(1)の化合物を

固形スティックは天然または合成のろうおよび油、脂肪アルコール、脂肪酸エステル、ラノリンおよびその他の脂肪性物質から構成されている。

エアゾールに調製されている組成物の場合には、慣用の噴射剤、例えば、アルカン、フルオロアルカンおよびクロロフルオロアルカンが使用される。

本発明はまた少なくとも1種の式(1)の化合物を含みかつその他のUV-Bおよび／またはUV-A遮光剤を含有することのできる日焼け止め用化粧品組成物を対象とする。

その場合に、日焼け止め組成物中に存在する遮光剤の総量、すなわち、式(1)の化合物および場合によりその他の遮光剤の総量は日焼け止め組成物の全重量に対して0.5～15重量%である。

これらの日焼け止め組成物は人間の表皮の保護用組成物のため前記に示されたいろいろな形態をとる。

本発明による化粧品組成物が自然のまたは敏感にされた毛髪を紫外線から保護することを目的とする場合には、この組成物はシャンプー剤、リン

含む化粧品組成物であつて、毛髪用組成物（例えば、ヘアスプレー、場合によりトリートメント用または髪のもつれをほぐすヘアセットローション、染色シャンプー剤、髪用染色組成物）、メーキャップ用製品（例えば、マニキュア液、表皮のトリートメント用クリームおよび油、ファウンダーション、唇口紅、皮膚の手当て用組成物、例えば、浴用油またはクリーム）から成る組成物、並びにその成分のために貯蔵の間に光に対する安定性の問題を示すことのあるすべてその他の化粧品組成物である。

前記組成物は0.25～3重量%の式(1)の化合物を含有する。

本発明はまた対象とするものは紫外線に対して化粧品組成物を保護する方法であつて、その方法は少なくとも1種の式(1)の化合物の有効量をこれらの組成物に混入することから成る。

本発明は次に実施例によりさらによく説明されるが、しかしこれにより限定されない。

製造の例

実施例 1

ジエチル 3-アリル-4-メトキシ-ベンザルマロナート

一般式(I)において R_1 は基 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ を表わし、 R_2 は基 $-\text{OCH}_3$ を表わし、 R_3 は水素原子を表わし、そして R_4 と R_5 は基 $-\text{C}_2\text{H}_5$ を表わす化合物の製造

第1の段階

3-アリル-4-メトキシ-ベンザルデヒドの製造

第1の方法

50g (0.308モル) の4-アリルオキシベンザルデヒドを窒素下に撹拌しながら220℃に4時間加熱する。その冷却された反応混合物をジクロロメタン中に再び取ってから、5Nソーダ液で抽出する。水相を6N塩酸で酸性にしてからジクロロメタンで抽出する。有機相を乾燥させてから、溶媒を蒸発させると暗褐色の油を得る。減圧蒸留の後、 $b_p = 138-140^\circ\text{C}$ (106 Pa

導入する。38℃に4時間放置する。その反応混合物を氷水に注入してから、ジクロロメタンで抽出する。有機相を水で洗ってから乾燥させる。溶媒を蒸発させてから減圧蒸留した後、5000 Paにおいて110℃の留分の2-アリルアニソール(無色の液体、46g、収率42%)を回収する。

500mlの反応器中に、N,N-ジメチルホルムアミド(75ml、0.98モル)を入れ、全体を約5℃に冷しながら、オキシ塩化リン(26ml、0.28モル)を加える。その混合物を10℃に1時間保つてから、前記の誘導体(41.5g、0.28モル)を1滴ずつ導入する。温度を次第に上げて1時間で100℃にしてから、反応混合物をこの温度に10時間保つ。冷却した混合物を氷水に注入してから、ジイソプロピルエーテルで抽出する。有機相を水で洗い、硫酸ナトリウム上で乾燥し、濾過してから溶媒を蒸発させると褐色の生成物(31g)を得る。それをシリカ60の上のクロマトグラフィー(溶離液:トルエン/ヘキサン50:50)により精製すると、第1の方法

において)の留分(15g、収率30%)の3-アリル-4-ヒドロキシ-ベンザルデヒド(白色粉末、 $P_f = 66^\circ\text{C}$)を採取する。

前記の誘導体(14.5g、0.089モル)、30mlのN,N-ジメチルホルムアミド、13.6g (0.098モル)の無水炭酸カリウムおよび11ml (0.178モル)のヨウ化メチルを順次仕込む。その全部を60-70℃に3時間保つ。その反応混合物を氷水の中に注ぎ、それからその全体をジイソプロピルエーテルで抽出する。有機相を硫酸ナトリウムの上で乾燥させ、濾過してから溶媒を蒸発させると3-アリル-4-メトキシベンザルデヒド(淡黄色の油、13.6g、収率87%)を得る。

第2の方法

5lの反応器中に、2-アリルフェノール(100g、0.75モル)、2lの乾いたN,N-ジメチルホルムアミドおよび無水炭酸カリウム(206g、1.49モル)を順次仕込む。室温でヨウ化メチル(92ml、1.49モル)を1滴づつ

により得られたものと同じ3-アリル-4-メトキシ-ベンザルデヒドの留分(4.5g)を与える。

第2の段階

ジエチル 3-アリル-4-メトキシ-ベンザルマロナートの製造

前記の誘導体(10g、0.057モル)、ジエチルマロナート(9.09g、0.057モル)、トルエン(15ml)、酢酸(0.36ml)およびピペリジン(0.68ml)の混合物をDean Starkと共に窒素下で回流加熱する。5時間の加熱の後、1lの水を収集した。冷却の後、トルエン相を水で洗い、それを乾燥させてから溶媒を蒸発させる。結晶するオレンジ色の油を得る。それをジイソプロピルエーテル中で数回処理しながら再結晶させる。3-アリル-4-メトキシ-ベンザルマロナートの白色結晶(12.7g、収率70%)を得る。これは次の特性を有していた。

- 融点: 69°C

- RMN ^1H (CDCl_3) スペクトル: スペクトルは期

待された構造に一致する。

- UV スペクトル (CHCl_3) : $\lambda_{\text{max}} = 318 \text{ nm}$
 $\epsilon = 24450$

- 元素分析

計算値 : C 67.91 ; H 6.97 ; O 25.13

測定値 : C 68.04 ; H 6.89 ; O 25.23

実施例 2

ジエチル 3 - アリル - 4 , 5 - ジメトキシ - ベンザルマロナートの製造

式 (I) において R_1 は基 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ を表わし、 R_2 と R_3 は基 $-\text{OCH}_3$ を表わし、そして R_5 と R_6 は基 $-\text{C}_2\text{H}_5$ を表わす化合物の製造。

第 1 の段階

4 - アリルオキシ - 3 - メトキシ - ベンズアルデヒド (62.5 g、0.325 モル) を 180°C に 6 時間 30 分攪拌下に保つ。冷却させる。紫色の固体をジクロロメタン中に回収し、5 分のソーダ灰で抽出する。その水相を 3 N 塩酸で酸性する。得られる固体を濾別してから、エタノール/水 40 : 60 の混合物中で再結晶させる。3 - アリ

ルデヒド下に 7 時間加熱する。冷却の後、トルエン相を水で洗い、それを乾燥させてから溶媒を蒸発させる。得られた淡オレンジ色の油 (24.5 g、収率 96%) をジイソプロピルエーテル/ヘキサン 50 : 50 の混合液中で再結晶させると 3 - アリル - 4 , 5 - ジメトキシ - ベンザルマロナートの白色結晶 (14.2 g、収率 56%) を与える。これは次の特性を有していた。

- 融点 : $43 - 44^\circ\text{C}$

- RMN ^1H (CDCl_3) スペクトル : スペクトルは期待された構造式に一致する。

- UV スペクトル (CHCl_3) : $\lambda_{\text{max}} = 303 \text{ nm}$
 $\epsilon = 15700$

$\lambda_{\text{max}} = 325 \text{ nm}$
 (肩)

$\epsilon = 12830$

- 元素分析

計算値 : C 65.50 ; H 6.94 ; O 27.55

測定値 : C 65.33 ; H 6.91 ; O 27.78

実施例 3

ル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メトキシ - ベンザルデヒド (淡ペー菊色の粉末、62.5 g、収率 71%、融点 $83 - 84^\circ\text{C}$) を得る。

第 2 の段階

反応器の中に前記誘導体 (34 g、0.18 モル)、ジメチルホルムアミド (500 ml)、炭酸カリウム (49 g、0.35 モル) およびヨウ化メチル (50 g、0.35 モル) を順次導入する。 40°C の温度に 3 時間維持する。反応混合物を氷水に投入してから、生成した油をジクロロメタンにより抽出する。洗浄、乾燥および溶媒の蒸発の後、淡褐色の油を得る。これをシリカ 60 の床を通過させると 3 - アリル - 4 , 5 - ジメトキシベンズアルデヒドの淡黄色の油 (34.3 g、収率 92%) を与える。

第 3 の段階

前記誘導体 (15 g、0.073 モル)、ジエチルマロナート (11.7 g、0.073 モル)、トルエン (18 ml)、酢酸 (0.46 ml) およびピペリジン (0.87 ml) の混合物を Dean Stark と共に

ジ - (2 - エチルヘキシル) 3 - アリル - 4 , 5 - ジメトキシ - ベンザルマロナート

一般式 (I) において R_1 は基 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ を表わし、 R_2 と R_3 は基 $-\text{OCH}_3$ を表わし、そして R_5 と R_6 は基 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$ を表わす化合物の製造。

3 - アリル - 4 , 5 - ジメトキシ - ベンズアルデヒド (10.3 g、0.05 モル)、ジ - (2 - エチルヘキシル) マロナート (16.4 g、0.05 モル)、トルエン (20 ml)、酢酸 (0.41 ml) およびピペリジン (0.77 ml) の混合物を Dean Stark と共に還流加熱する。冷却、トルエン相の水洗い、乾燥および溶媒の蒸発の後、オレンジ色の油を得る。これをシリカ 60 のカラム上でのクロマトグラフィ (溶離液 : ヘプタン/酢酸エチル 90 : 10) により精製するとジ - (2 - エチルヘキシル) 3 - アリル - 4 , 5 - ジメトキシ - ベンザルマロナート (無色結晶、15 g、収率 64%) を与え、これは次の特性を有していた。

- RMN ^1H (CDCl_3) スペクトル : 期待された構造

式に一致する。

- UV スペクトル (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 303 \text{ nm}$
 $\epsilon = 15550$
 $\lambda_{\text{max}} = 320 \text{ nm}$
 (肩)
 $\epsilon = 13430$

- 元素分析:

計算値: C 72.06; H 9.36; O 18.58

測定値: C 72.09; H 9.44; O 18.69

実施例 4

ジエチル 3-アリル-4-ブトキシ-5-メトキシ
 シベンザルマロナート

一般式 (I) において R_1 は基 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ を表わし、 R_2 は基 $-\text{OC}_4\text{H}_9$ を表わし、 R_3 は基 $-\text{OCH}_3$ を表わし、そして R_5 と R_6 は基 $-\text{C}_2\text{H}_5$ を表わす化合物の製造。

第 1 の段階

3-アリル-4-ヒドロキシ-5-メトキシ-
 ベンズアルデヒド (10.25 g、0.053 モル)、
 ジメチルホルムアルデヒド (150 ml)、炭酸カ

- UV スペクトル (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 305 \text{ nm}$
 $\epsilon = 15500$
 $\lambda_{\text{max}} = 325 \text{ nm}$
 (肩)
 $\epsilon = 13530$

- 元素分析:

計算値: C 67.67; H 7.74; O 24.58

測定値: C 67.87; H 7.83; O 24.44

適用の例

例 A - 日焼け止め油

次の製品を場合により 40 - 45°C に加熱しながら混合して均一化する。

- カカオ脂 2.5 g
 - 実施例 2 の化合物 1.5 g
 - ブチルヒドロキシアニソール 0.05 g
 - 香料 必要量
 - 植物油 十分量 100 g

例 B - 日焼け止め油

- ラノリン 2.5 g

リウム (8.29 g、0.06 モル) および 1-プロ
 モブタン (8.22 g、0.06 モル) の混合物を
 40 - 45°C に 3 時間維持する。その反応混合物
 を氷水に投入し、生成した油をジクロロメタンに
 より抽出する。水洗い、乾燥および溶媒の蒸発の
 後、褐色の油を得て、これをシリカ 60 の床の上
 を通過させると 3-アリル-4-ブトキシ-5-
 メトキシ-ベンズアルデヒドの淡黄色の油 (13
 g、収率 91%) を与える。

第 2 の段階

前記誘導体 (10.2 g、0.041 モル)、ジエ
 チルマロナート (7 g、0.041 モル)、トルエ
 ン (12 ml)、酢酸 (0.26 ml) およびピペリジ
 ン (0.49 ml) の混合物を Dean Stark と共に 7
 時間回流加熱する。実施例と同じ方法で、ジエチ
 ル 3-アリル-4-ブトキシ-5-メトキシ-ベ
 ンザルマロナート (無色の油、10 g、収率 67
 %) を得る。これは次の特性を有していた。

- RMN ^1H (CDCl_3) スペクトル: スペクトルは期
 待された構造に一致する。

- 実施例 1 の化合物 3 g
 - ブチルヒドロキシアニソール 0.05 g
 - 香料 必要量
 - C_8 - C_{12} の酸のトリグリセリド 十分量 100 g

例 C - 油 - アルコール性日焼け止めローション

- ラノリン 2.5 g
 - C_8 - C_{12} の脂肪酸のトリグリセリド 40 g
 - 香料 必要量
 - 実施例 1 の化合物 2 g
 - ブチルヒドロキシトルエン 0.05 g
 - 96°アルコール 十分量 100 g

代理人 浅 村 路

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第2区分
 【発行日】平成9年(1997)1月14日

【公開番号】特開平2-59541
 【公開日】平成2年(1990)2月28日
 【年通号数】公開特許公報2-596
 【出願番号】特願平1-174336
 【国際特許分類第6版】

C07C 69/618
 A61K 7/06
 7/42
 C07C 69/732
 69/734
 C09K 3/00 104

【F I】

C07C 69/618 9546-4H
 A61K 7/06 8615-4C
 7/42 9284-4C
 C07C 69/732 Z 9546-4H
 69/734 Z 9546-4H
 C09K 3/00 104 9155-4H

手続補正書

平成8年2月5日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成1年特許願第174336号

2. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 ロレアル

3. 代理人

居 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
 新大手町ビルディング331
 電話 (3211)3651 (代表)
 氏 名 (6669) 浅 村 皓

4. 補正により減少する請求項の数 8

5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄

6. 補正の内容 別紙のとおり

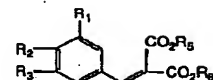
7. 添付書類の目録

同時に審査請求書を提出してあります。

(特許請求の範囲第5-12項を削除する)

12. 特許請求の範囲

(1) 一般式



(I)

【式中、

R_1 と R_2 は水素原子、ヒドロキシル基、トリメチルシロキシ基、直鎖または分枝鎖 C_1 - C_6 のアルキル基、直鎖または分枝鎖 C_1 - C_6 アルコキシ基または $-(CH_2)_p - O(R_3) = CH_2$ 基(前式中 p は1-10の、好ましくは1-4の整数であり、そして R_3 は水素原子あるいは直鎖または分枝鎖 C_1 - C_6 のアルキル基を表わす)を表わし、2つの基 R_4 または R_5 の1つは残基 $-(CH_2)_q - O(R_6) = CH_2$ を表わし、

R_4 は水素原子、直鎖または分枝鎖 C_1 - C_6 のアルキル基あるいは直鎖または分枝鎖 C_1 - C_6 のアルコキシ基を表わし、

R_5 と R_6 は同一または異なり、直鎖または分枝鎖 C_1 - C_6 のアルキル基を表わす。]

のベンザルマロネートの不飽和誘導体。

(2) ジエチル3-アリル-4-ヒドロキシ-ベンザルマロネート、ジエチル3-アリル-4-メトキシ-ベンザルマロネート、ジエチル3-メタリル-4-メトキシ-ベンザルマロネート、ジエチル4-アリル-ベンザルマロネート、ジエチル4-メタリル-ベンザルマロネート、ジエチル3-アリル-4,5-ジメトキシ-ベンザルマロネート、ジエチル3-アリル-4-ブトキシ-5-メトキシ-ベンザルマロネート、ジエチル3-エチルヘキシル3-アリル-4,5-ジメトキシ-ベンザルマロネートの中から選択される、請求項(1)記載の化合物。

(3) 少なくとも1つの脂肪族を含む化粧品として許容される基剤の中に少なくとも1種の請求項(1)記載の式(I)の化合物の有効量を含有する化粧品組成物。

(4) ジエチル3-アリル-4-ヒドロキシ-ベンザルマロネート、ジエチル3-アリル-4-メトキシベンザルマロネート、ジエチル3-メタリル-4-メトキ

シ-ベンザルマロネート、ジエチル4-アリル-ベンザルマロネート、ジエチル4-メタリル-ベンザルマロネート、ジエチル3-アリル-4,5-ジメトキシ-ベンザルマロネート、ジエチル3-アリル-4-ブトキシ-5-メトキシ-ベンザルマロネート、ジ-(2-エチルヘキシル)3-アリル-4,5-ジメトキシ-ベンザルマロネートの中から選択される少なくとも1種の化合物を化合物(I)として含有する、請求項(3)記載の化粧品組成物。】